Zur

Konstitution der Chinophtalone.

Von der

K. Technischen Hochschule zu München

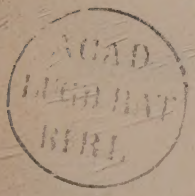
zur

Erlangung der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte

Dissertation.



Vorgelegt von

Robert Röhler

aus Nürnberg.

Referent:
Prof. Dr. Andr. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilh. Muthmann.

Nürnberg 1907.

Druck der Buchdruckerei Robert Stich.

Dem Andenken

meiner teuren Mutter gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. Alexander Eibner ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Dr. A. Eibner für seine vielfache Anregung und Förderung, sowie für die jederzeit liebenswürdige Unterstützung meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Das „Chinolingelb“ nimmt unter den künstlichen organischen Farbstoffen infolge seiner Färbekraft und grossen Lichtechtheit eine bedeutende Stellung ein. Dazu kommt ausserdem noch seine schöne gelbe, von jedem Rotstich freie Farbe. Trotz seines verhältnismässig hohen Preises zieht man es aus diesen Gründen der Pikrinsäure vor. Das Chinolingelb ist das Natriumsalz der Sulfosäure des Chinophtalons, das in der Technik den Namen „Chinolingelb spritlöslich“ führt.

Zum ersten Male wurde das Chinophtalon dargestellt von E. Jacobsen und C. L. Reimer.[1]) Die beiden Forscher erhielten es durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen käuflichen Steinkohlenteerchinolin vom Siedepunkt 235—240° mit 1 Teil Phtalsäureanydrid und 1 Teil Chlorzink bei 200° während 4—5 Stunden. Fast gleichzeitig wurde das Chinophtalon auch von M. C. Traub[2]) dargestellt. Letzterer verwendete angeblich ein aus Cinchonin erhaltenes Chinolin. Die zur Erforschung der Konstitution des Chinophtalons angestellten Untersuchungen ergaben zunächst, dass es mit den Phtaleïnen von A. von Baeyer nichts gemeinsam hat, da es aus gleichen Molekülen der Ausgangsmaterialien durch Austritt eines Molesküls Wasser entsteht. Man gab dem

[1]) D. R. P. No. 23 188 vom 4. Nov. 1882. D. R. P. No. 25 144 vom 18. April 1883. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 153, 1082 (1883).

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 297, 878 (1883).

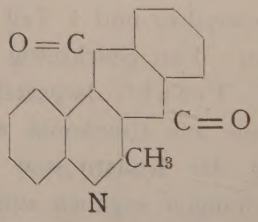
Chinophtalon daher zunächst die empirische Formel $C_{17}H_9NO_2$.

Die ausgeführten Analysen stimmten aber besser auf die Formel $C_{18}H_{11}NO_2$; es lag daher die Vermutung nahe, dass das Chinophtalon nicht aus dem Chinolin selbst, sondern aus einem demselben beigemengten Methylchinolin entstanden war, nach der Gleichung

$$C_{10}H_9N + C_8H_4O_3 = C_{18}H_{11}NO_2 + H_2O.$$

In Übereinstimmung damit stand die Tatsache, dass bei der Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf Teerchinolin nur ein relativ geringer Bruchteil des letzteren in Reaktion tritt, während der grösste Teil aus der vom Chinophtalon abfiltrierten, schwefelsauren Lösung unverändert wieder gewonnen werden kann. Das wiedergewonnene Chinolin gab bei erneuter Behandlung mit Phtalsäure bei 250° nur noch sehr geringe Mengen Farbstoff, und das nach dieser zweiten Behandlung zurückgewonnene Chinolin war überhaupt ohne Einwirkung auf Phtalsäure.

Jacobsen und Reimer fassten das Chinophtalon nun als ein Chinaldin (α Methylchinolin) auf, in dem zwei Wasserstoffatome des Pyridinkernes durch das zweiwertige Radikal Phtalyl ersetzt sind und gaben ihm deshalb folgende Formel.[3])



Dass die Substitution im Pyridinkern stattfand, hielten sie deswegen für wahrscheinlich, weil sie bei Einwirkung von Pyridin auf Phtalsäureanhydrid eine dem Chinophtalon sehr ähnliche Verbindung erhalten hatten, nämlich das Pyrophtalon.[4])

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 1085 (1883).
[4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2602 (1883).

Später fanden nun beide Forscher, dass das Pyrophtalon dem im Rohpyridin vorkommenden Picolin (α Methylpyridin) seine Entstehung verdankt; sie nahmen daher an, dass nur „methylierte Pyridine“ und „im Pyridinkern methylierte Chinoline“ im Stande sind, die Phtalonreaktion zu geben, und dass ferner bei derselben nicht Kernwasserstoffe, sondern das Methyl mit dem Phtalsäureanhydrid reagiert. G. Schultz bewies zuerst die Richtigkeit dieser Auffassung durch Aufspaltung des Chinophtalons mittelst Kalk; später gelang Jacobsen und Reimer die Zerlegung des Farbstoffes mittelst konzentrierter Salzsäure. In beiden Fällen wurde neben Phtalsäureanhydrid noch Chinaldin (α Methylchinolin) erhalten. Diese Base war inzwischen von Döbner und von Miller[5]) auf synthetischem Wege erhalten worden.

Nachdem hierauf noch Jacobsen und Reimer bei der Oxydation des Chinophtalons mittelst Chromsäure die Chinaldinsäure, das Oxydationsprodukt des Chinaldins, erhalten hatten, war als bewiesen anzunehmen, dass die α-methylierten Chinoline und -Pyridine mit Phtalsäureanhydrid zu reagieren vermögen.

Als Wallach und Wüsten[6]) aus Chinaldin und Benzaldelyd ein Anhydroprodukt, das Benzylidenchinaldin, erhalten hatten, das eine Äthylenbindung enthält, indem es ohne Bromwasserstoffsäure zu entwickeln ein Molekül Brom aufnimmt, und später die Reaktionsfähigkeit solch methylierter Chinoline etc. mit Aldehyden als eine allgemeine Reaktion derselben erkannt worden war, durfte es als bewiesen gelten, dass das Chinaldin bei der Bildung des Chinophtalons nur mit seiner Methylgruppe reagiert haben konnte.

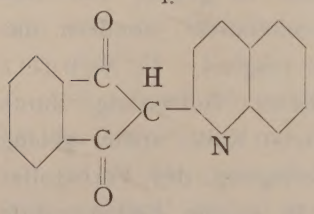
Es ist nun aber dem Methyl des Chinaldins Gelegenheit geboten, mit dem Phtalsäureanhydrid in zweierlei Weise zu reagieren, einmal, indem es sich mit einem Karbonyl-

---

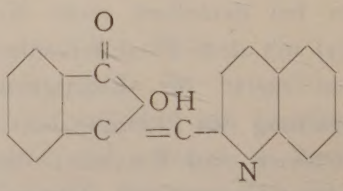
[5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2472 (1883).
[6]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 16, 2007 (1883).

sauerstoff, das andere Mal, indem es sich mit dem Laktonsauerstoff desselben anhydrifiziert. Dadurch erhält man für das Chinophtalon zweierlei Konstitutionsformeln, die auch tatsächlich aufgestellt wurden:

I.



II.



Die erste Formel, die sogenannte symmetrische, hatten schon Jacobsen und Reimer angenommen, die zweite wurde durch G. Schultz und P. Julius[7]) vertreten. Zur Stütze der letzteren diente unter anderem eine Beobachtung von S. Gabriel[8]), wonach das Chinophtalon ähnlich dem Benzalphtalid imstande ist, ein Molekül Brom aufzunehmen, unter Bildung eines gut krystallisierenden Dibromürs; mithin also das Chinophtalon eine ungesättigte Verbindung sein müsste. Nach der zweiten Formel kann das Chinophtalon als ein Derivat des Phtalides betrachtet werden und wurde daher als Chinaldylenphtalid bezeichnet.

Im Jahre 1900 begannen A. Eibner und O. Lange auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. W. von Miller die Untersuchung des Chinophtalons und der beiden isomeren Chinophtaline auf ihre Konstitution. Auf Grund ausführlicher Untersuchungen kamen beide zu dem Schlusse, dass dem Chinophtalon die asymmetrische Konstitution zukomme.[9])

Als indirekte Beweise für diese Annahme betrachteten sie zunächst folgendes: Wäre das Chinophtalon ein Derivat des Diketohydrindens, so würde seine Formel die Bildung

---

[7]) Tabellar. Uebers. der künstl. org. Farbstoffe von P. Julius u. G. Schultz, I. Aufl.

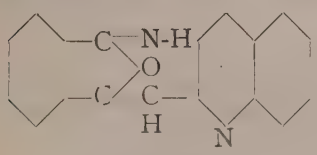
[8]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 3230 (1891).

[9]) Ann. d. Chemie 315, 303 (1901).

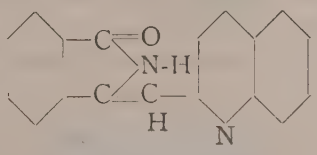
eines Dioxims, wie es Wislicenius und Kötzle beim Dimethyldiketohydrinden erhielten, erwarten lassen. Nach den Versuchen von A. Eibner und O. Lange verhielt sich aber der Farbstoff völlig indifferent gegen Hydroxylamin. Ferner führten sie an, dass das Chinophtalon als Indandionderivat bei der Hydrolyse in Diketohydrinden und Karbostyril gespalten werden müsste, wogegen bekanntlich Jacobsen und Reimer mittelst Salzsäure Phtalsäure und Chinaldin und C. M. Frank durch schmelzendes Alkali Benzoesäure, Kohlensäure und Chinaldin erhielten. Auch ein Versuch, das Chinophtalon aus Diketohydrinden und α Chlorchinolin synthetisch herzustellen, der nicht gelang, wurde als indirekter Beweis für die asymmetrische Struktur angesehen.

Als direkte Beweise für ihre Anschauung führten A. Eibner und O. Lange zunächst die Additionsreaktionen an:

Das Chinophtalon schien imstande, 3 Bromatome zu addieren und bei Behandlung mit salpetriger Säure nimmt es die Gruppe NO_2 zweimal auf. Dann sprach noch für die asymmetrische Formel die Entstehung von Chinophtalon aus Phtalylchlorid und Chinaldin, ferner die Bildung aus dem Phtalydilchinaldin von R. Nencki und endlich der Umstand, dass aus Phtalsäureanhydrid und Chinaldin in erster Phase ein alkinartiges Produkt entsteht. Als stärksten Beweis zu Gunsten der asymmetrischen Struktur betrachteten beide Forscher die Existenz zweier isomerer Ammoniakderivate des Chinophtalons, nämlich des α Chinophtalins und des β Chinophtalins; denn ein symmetrisches Chinophtalon kann tatsächlich keine zwei isomeren Ammoniakderivate liefern. Sie gaben den beiden Chinophtalinen folgende Formeln:



α Chinophtalin.

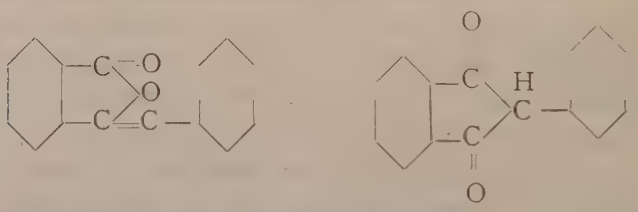


β Chinophtalin.

Im Sommer 1900 fand jedoch A. Eibner[10]) ein Isomeres des bekannten Chinophtalons, was demselben Veranlassung gab, die Frage der Konstitution des Chinophtalons erneut in Angriff zu nehmen.

In Gemeinschaft mit H. Merkel[11]) studierte er die Eigenschaften dieses Körpers genauer und nahm dann auch die Untersuchung der Bromderivate des Chinophtalons[12]) wieder auf, wobei eine Reihe neuer Tatsachen zu Tage gefördert wurden. Endlich fanden A. Eibner und H. Merkel noch, dass das Isochinophtalon das labile der beiden Isomeren ist und leicht in Chinophtalon übergeht.

Vermöge einer von S. Gabriel[13]) gefundenen Reaktion ist es möglich, Phtalidderivate in solche des Indandions oder α-γ-Diketohydrindens überzuführen. Das Mittel hiezu sind die Alkoholate. Versetzt man z. B. Benzalphtalid mit Natriumalkoholat, so geht es momentan in das rote Natriumsalz des β Phenylindandions über:



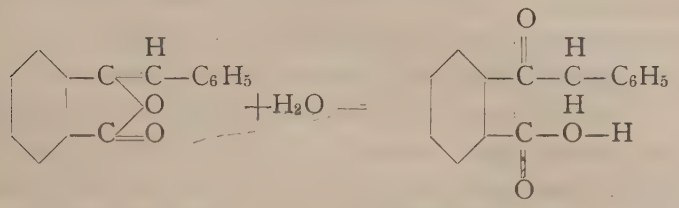
A. Eibner und H. Merkel fanden nun, dass das Isochinophtalon genau dieselbe Reaktion gibt, d. h. dass es in das rote Natriumsalz des Chinophtalons übergeht, aus dem letzteres durch Erwärmen mit Wasser leicht in freiem Zustande gewonnen werden kann. Es war demnach mehr als wahrscheinlich, dass dem Chinophtalon die symmetrische und dem Isochinophtalon die asymmetrische Struktur zukommen.

---

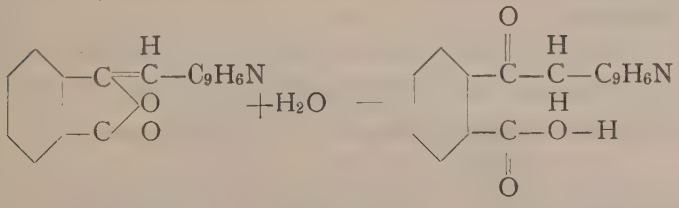
[10]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2311 (1901).
[11]) „ „ „ „ „ 35, 2297 (1902).
[12]) „ „ „ „ „ 35, 1656 (1902), H. Merkel Inaug. Diss. München 1902.
[13]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 951, 2576 (1893).

A. Eibner und K. Hofmann[14]) untersuchten dann die Frage der Konstitution des Chinophtalons und Isochinaphtalons. Zu diesem Zweck erhitzten sie feingepulvertes Isochinaphtalon mit wässeriger Natronlauge, um eine Aufspaltung desselben herbeizuführen.

Gabriel und Michael[15]) war es nämlich gelungen, das Benzalphtalid mittelst wässriger Alkalien zu Desoxybenzoin-o-karbonsäure aufzuspalten:



Bei der Aufspaltung des Isochinaphtalons erhielten sie in der Tat eine Säure, die in ihrer Zusammensetzung einem Analogon der Gabriel'schen Desoxybenzoin-o-karbonsäure entsprach, eine substituierte Acetophenon-o-karbonsäure, die sie Chinolylacetaphenon-o-karbonsäure nannten. Die Aufspaltung des Isochinaphtalons geht hiebei nach folgender Formel vor sich.



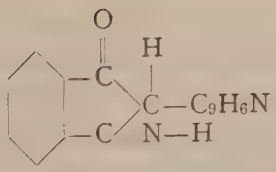
Die Entstehung dieser Säure aus dem Isochinaphtalon war ein sicherer Beweis für dessen asymmetrische Konstitution.

Nachdem sich nun für das Chinophtalon die symmetrische Formel als richtig herausgestellt hatte, musste die Formel des α Chinophtalons abgeändert werden und man gab demselben folgende Konstitution:

---

[14]) K. Hofmann, Innaug. Diss. München 1903.

[15]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 1019 (1878).



Die Formel des β Chinophtalins blieb bestehen, denn aus dem längst als symmetrisch erkannten Phtalimid kann mit Chinaldin kein anderes Derivat entstehen als ein asymmetrisches. Mithin ist das β Chinophtalin als das Ammoniakderivat des Isochinophtalons aufzufassen, während das α Chinophtalin das Ammoniakderivat des Chinophtalons ist.

Da der Name „Isochinophtalon“ leicht zu der Deutung Anlass geben könnte, als wenn es aus Isochinaldin hergestellt wäre, so wurde an dessen Stelle asymmetrisches Chinophtalon oder kurz as-Chinophtalon gesetzt, während dem eigentlichen Chinophtalon der Name symmetrisches oder s-Chinophtalon gegeben wurde.

Ich stellte mir nun die Aufgabe, die Homologen des s-Chinophtalons, nämlich das s-o-p-Dimethylchinophtalon, das s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon und das s-β-Naphtochinophtalon auf ihr Verhalten gegen Brom und gegen Anilin zu untersuchen.

Bevor ich an diese Aufgabe ging, stellte ich mir grössere Mengen von s- und as-Chinophtalon her, die ich zur Gewinnung von Vergleichspräparaten benötigte.

Darstellung von symmetrischem Chinophtalon.

Die Darstellung geschah nach der mir von Herrn Privatdozenten Dr. A. Eibner seinerzeit gütigst mitgeteilten neuen Methode.[16])

Gleiche Gewichtsteile reinstes Chinaldin vom Siedepunkt 247° (Kahlbaum) und Phtalsäureanhydrid werden in ein cylindrisches Porzellangefäss gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen ist. Durch die eine Bohrung geht eine direkt unter dem Korke endigende etwa 1 cm weite und 30—40 cm lange Glasröhre, die zum Entweichen des bei der Reaktion sich bildenden Wassers dient; durch die andere Bohrung geht eine fast bis auf den Boden des Gefässes reichende, unten zugeschmolzene Glasröhre; dieselbe dient zur Aufnahme des Thermometers. Das mit den Materialien beschickte und in der obigen Weise verschlossene Gefäss bringt man in ein Paraffinbad und erhitzt 3 Stunden, wobei zu beachten ist, dass die Temperatur von 150—160° nicht überschritten werden darf.

Die erhaltene Schmelze giesst man in noch dünnflüssigem Zustande in eine Reibschale, die etwas Alkohol enthält und verreibt das Ganze, noch warm, möglichst fein, was mit einiger Anstrengung meist gut gelingt. Hierauf gibt man unter weiterem Reiben Natriumalkoholat hinzu, um alles Chinophtalon in das rote Natriumsalz überzuführen, dieses ist in Alkohol unlöslich, während die bei der Schmelze ge-

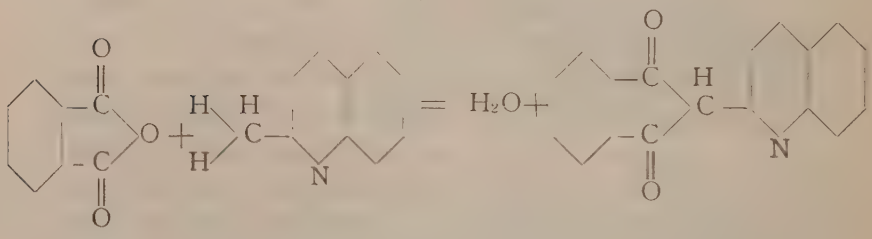
[16]) A. Eibner; D. R. P. No. 158761 (Dez. 1903).

bildeten Nebenprodukte sich mit brauner Farbe darin lösen. Die Behandlung mit Alkoholat hat auch den Zweck, das stets in geringem Masse vorhandene, asymmetrische Chinophtalon in symmetrisches Chinophtalon überzuführen, d. h. zunächst in dessen Natriumsalz.

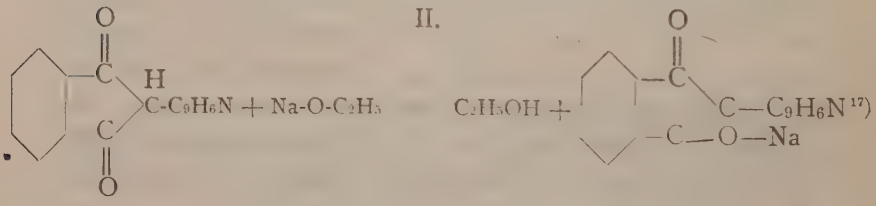
Das rote Natriumsalz nutscht man dann ab und wäscht solange mit Alkohol, dem etwas Natronlauge zugesetzt ist, um Zersetzung des Natriumsalzes zu vermeiden, bis derselbe fast farblos abläuft.

Die Bildung des s-Chinophtalons und seines Natriumsalzes lassen sich durch folgende Gleichungen ausdrücken:

I.



II.



Das Natriumsalz wird behufs Zurückgewinnung des s-Chinophtalons in noch feuchtem Zustande in einer Porzellanschale mit Wasser angerieben, wobei die sich bildenden Klumpen zu zerkleinern sind, was am besten mit einem Holzpistill geschieht. Dann kocht man das Ganze auf, eventuell unter Zusatz von etwas Salzsäure, was jedoch nicht

[17]) Nach A. Eibner und K. Hofmann kommt dem Natriumsalz diese Formel zu, siehe hiezu: Hantzsch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 3066 (1899).

absolut notwendig ist; dagegen empfiehlt es sich, sehr viel Wasser anzuwenden, da sonst eine konzentrierte Natronlauge entsteht, die noch Chinophtalon gelöst enthält, wie angestellte Versuche bewiesen; mithin auf diese Weise Verluste entstehen könnten.

Auf diesem Wege erhält man das s-Chinophtalon nach dem Absaugen und Trocknen im Dampfschranke als krümelige Masse. Es ist völlig rein und kann ohne weiteres verarbeitet werden. Will man es krystallisiert erhalten, so löst man es in wenig Chloroform und fällt mit Alkohol; man erhält das s-Chinophtalon auf diese Weise in den bekannten schönen, wollig verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 241°.

Das asymmetrische Chinophtalon wurde nach der von A. Eibner und H. Merkel[18]) angegebenen Methode dargestellt. Versuche, bessere Ausbeuten durch längere Reaktionsdauer zu erhalten, führten zu keinem nennenswerten Resultat.

Dagegen erhielt ich bei 24 stündigem Erhitzen gleicher Gewichtsteile von Chinaldin und Phtalsäureanhydrid auf dem Wasserbade nach dem Reinigen mit Alkohol nicht as-Chinophtalon, sondern s-Chinophtalon vom Schmelzpunkt 235°; also ein s-Chinophtalon, dem noch geringe Mengen as-Chinophtalon beigemengt waren. Die Ausbeute betrug nicht ganz 30 pc.

Es ist dies ein Moment, das von allgemeinem Interesse sein dürfte und zugleich ein Beweis dafür, dass Reaktionen, die sonst nur bei höheren Temperaturen und Gegenwart wasserentziehender Mittel vor sich zu gehen scheinen, sich auch bei niedrigen Temperaturen durchführen lassen, wenn man die Einwirkungsdauer entsprechend erhöht.

---

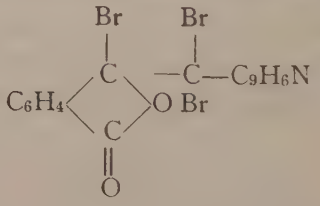
[18]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2297 (1902).

I.

Bromderivate der homologen s-Chinophtalone.

Die zu diesen Arbeiten verbrauchten Homologen des s-Chinophtalons wurden durch Vermittlung des Herrn Prof. Dr. G. Schultz in liebenswürdigster Weise von den Farbwerken Höchst a. M. vormals Meister, Lucius & Brüning zur Verfügung gestellt.

Die Einwirkung von Brom auf s-Chinophtalon wurde zuerst von A. Eibner und O. Lange untersucht. Sie gingen dabei, da man damals dem Chinophtalon noch die asymmetrische Formel gab, von der Ansicht aus, dass sie ähnliche Körper erhalten müssten, wie Gabriel sie durch Einwirkung von Brom auf Benzalphtalid erhalten hatte, nämlich ein Monosubstitutionsprodukt, das durch Aufnahme eines Moleküls Brom in ein farbloses Produkt übergehen müsste. Sie erhielten nun aber trotz mannigfacher Variierung der Versuchsbedingungen stets als einziges Produkt ein rotes, anscheinend krystallisiertes Derivat, das zwar hinreichend luftbeständig, aber gegen Wasser äusserst labil war. Sie fassten dasselbe im Sinne des Brommethylenphtaliddibromürs von Gabriel[19]) als ein Tribromid von der Formel

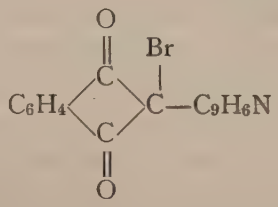


auf.

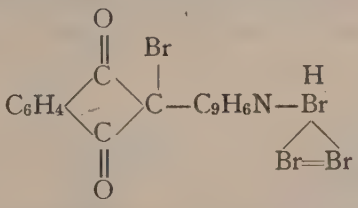
[19]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 2526 (1884).

Als später A. Eibner und Simon[20]) ein gefärbtes Bromderivat des p-Toluchinophtalons fanden, welches zur Klasse der Per- oder Superhalogenderivate gehört, die von A. W. Hofmann, Weltzien, Herapath, Jörgensen, Claus, Königs u. A. aus Ammonium-, Pyridin-, Chinolin- und Chinin-Basen dargestellt sind, unterzogen A. Eibner und H. Merkel, die Körper, welche bei Einwirkung von Brom auf Chinophtalon erhalten werden, einer Neuuntersuchung.

Sie fanden zunächst, dass das s-Chinophtalon ein Monosubstitutionsprodukt von der Formel



bildet; und dass dieses ferner imstande ist durch Aufnahme von 2 Atomen Brom und 1 Molekül Bromwasserstoff ein Perbromid des bromwasserstoffsauren Monobromchinophtalons zu bilden, dem sie folgende Formel gaben:



Ausserdem erhielten sie noch durch Einwirkung von Brom auf Monobromchinophtalon ein Chinophtalon mit 6 Atomen Brom, von dem sie annahmen, dass ein Teil des locker gebundenen Broms als Krystallbrom[21]) vorhanden ist, da beim Liegen an der Luft sowohl als beim Waschen mit Chloroform ein Teil des Broms abgegeben wird.

[20]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 2303 (1901).

[21]) Journ. f. prakt. Chemie [2] 1430 (1870).

Meine Aufgabe bestand nun darin, die homologen s-Chinophtalone auf ihre Analogie in bezug auf die Bildung von Bromderivaten zu untersuchen und die erhaltenen Körper näher zu charakterisieren.

Erwähnt sei noch, dass ich bei den Versuchen stets Eisessig als Lösungsmittel benutzte, da A. Eibner und H. Merkel[22]) fanden, dass hier die Entstehung der Bromderivate glatter von statten geht als in Chloroformlösung.

Symmetrisches o-p-Dimethylchinophtalon und Brom.

In eine erkaltete Lösung von 4 gr des obigen Homologen in 300 gr Eisessig wurde allmählich eine Lösung von 5 gr Brom (durch Schütteln mit Pottasche von Bromwasserstoff befreit) in 25 gr Eisessig eingetragen. Es schied sich sofort ein oranggelb gefärbtes Pulver ab, das abgenutscht und zur Entfernung noch vorhandenen Broms mit etwas kaltem Eisessig nachgewaschen wurde. Ausbeute ca. 5 gr.

Löst man das Pulver in der Kälte in Chloroform, so erhält man nach dem Verdunsten ein schönes, oranggelbes Krystallpulver, das bei 193° unter Zersetzung schmilzt.

Bei der Analyse nach Carins gaben

I) 0,3842 gr Substanz . . . 0,4642 gr Ag. Br.
II) 0,2968 „ „ . . . 0,3595 „ „ „

Berechnet für	Gefunden	
$C_{20}H_{15}NO_2Br_4$	I	II
Br = 51,51 pc.	51,30 gr	51,54 gr

Mithin enthält der oben erhaltene Körper 4 Atome Brom. Bei sehr langem Liegen an der Luft färbt er sich allmählich rot; etwas rascher geht dies in feuchtem Zustande vor sich. Beim Erhitzen auf 130—140° färbt die Substanz sich ebenfalls rot, ist mithin etwas beständiger als das analoge Derivat des s-Chinophtalons, das sich schon im Dampf-

[22]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 1661 (1902).

schrank rot färbt. Setzt man das Erhitzen längere Zeit fort, so hinterbleibt schliesslich s-o-p-Dimethylchinophtalon.

In Alkohol ist das Bromderivat schon in der Kälte leicht löslich; steht die Lösung einige Zeit, so tritt Geruch nach Aldehyd auf und es scheiden sich gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 134° ab (Monobromprodukt).

Beim Anreiben mit verdünntem Ammoniak in der Kälte bilden sich unter Aufschäumen (Stickstoffentwicklung) weisslichgelbe Flocken des Monobromproduktes, bei längerer Dauer der Einwirkung oder rascher beim Erwärmen geht die Entbromung völlig vor sich und es bildet sich s-o-p-Dimethylchinophtalon. Aus einer angesäuerten Lösung von Jodkalium scheidet das Tetrabromprodukt Jod aus. Eine wässerige Lösung von schwefliger Säure entbromt es vollständig.

Dieses Tetrabrom-o-p-dimethylchinophtalon ist also ein Perbromid analog dem Tetrabromchinophtalon.

Monobrom-o-p-dimethylchinophtalon.

Das Monobromprodukt erhält man am besten durch Anreiben des Perbromides mit Alkohol in der Kälte und Stehenlassen der Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich die schon oben erwähnten, gelben Nädelchen aus. Um die letzten Anteile aus der alkoholischen Lösung zu gewinnen, kann man dieselbe mit Wasser versetzen und die erhaltenen weisslichgelben Flocken aus sehr wenig heissem Alkohol umkrystallisieren. Schmelzpunkt 134°.

Nach Carins gaben

I) 0,1745 gr Substanz . . . 0,0853 gr Ag Br.

II) 0,2530 „ „ . . . 0,1239 „ „ „

Berechnet für	Gefunden	
$C_{20}H_{14}NO_2$ Br.	I	II
Br. = 21,04 pc.	20,80 pc.	20,88 pc.

Mithin ist dieser Körper das erwartete Monobromprodukt.

Beim Kochen mit Kalilauge oder Alkoholaten tritt Entbromung ein und es bildet sich das rote Alkalisalz des s-o-p-Dimethylchinophtalons. Mit Ammoniak gekocht liefert das Monobromprodukt s-o-p-Dimethylchinophtalon.

s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon und Brom.

3 gr s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon wurden in 300 gr Eisessig gelöst, und die erkaltete Lösung mit 5 gr Brom in 25 gr Eisessig versetzt, wobei sich sofort dunkeloranggelbe Nadeln ausschieden.

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes trat bei ca. 150° Zersetzung ein, unter Abspaltung von Brom.

Nach Carins gaben

I) 0,1624 gr Substanz . . . 0,1915 gr Ag. Br.
II) 0,2430 „ „ . . . 0,2864 „ „ „

Berechnet für	Gefunden	
$C_{21}H_{17}NO_2Br_4$	I	II
Br = 50,38 pc.	50,20 pc	50,16 pc.

Bei längerem Liegen an der Luft färbt es sich allmälich rot, um schliesslich in das entsprechende Chinoptalon überzugehen.

Beim Anreiben mit Alkohol erhät an das Monobromprodukt.

Gegen Ammoniak, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure und gegen eine angesäuerte Jodkaliumlösung verhält es sich genau wie das analoge Derivat des s-o-p-Dimethylchinophtalons.

Es ist also ebenfalls ein Perbromid.

Monobromprodukt.

Das Monobrom-o-p-ana-trimethylchinophtalon erhält man, wie bereits oben erwähnt, aus dem Tetrabromid durch Behandeln mit Alkohol. Es bildet schöne, zitronengelbe Nädelchen vom Schmelzpuukt 175°, die in Alkohol etwas schwerer löslich sind als das Monobrom-o-p-dimethylchinophtalon.

Nach Carins gaben

I) 0,2368 gr Substanz . . . 0,1013 gr. Ag. Br.

Berechnet für	Gefunden
$C_{21}H_{16}NO_2Br$.	
Br = 20,29 pc.	20,02 pc.

Beim Behandeln mit Ammoniak, Kalilauge oder Alkoholaten tritt Entbromung ein; es bildet sich s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon bezw. dessen Alkalisalz.

Symmetrisches β-Naphtochinophtalon und Brom.

3 gr s-β-Naphtochinophtalon in 400 gr Eisessig gelöst, wurden in der bekannten Weise mit 5 gr. Brom versetzt. Man erhält sofortige Ausscheidung eines oranggelben Krystallpulvers. Bei Bestimmung des Schmelzpunktes tritt unter Bromabgabe bereits bei 140° Zersetzung ein.

Nach Carins gaben

I) 0,2786 gr Substanz . . . 0,3238 gr Ag. Br.

II) 0,2150 „ „ . . . 0,2507 „ „ „

Berechnet für	Gefunden	
$C_{22}H_{13}NO_2Br_4$	I	II
Br = 49,75 pc.	49,46 pc.	49,58 pc.

Gegen Ammoniak, eine wässerige Lösung von schwefliger Säure und eine angesäuerte Jodkaliumlösung verhält es sich genau wie die entsprechenden Derivate der beiden Homologen, sodass wir es auch hier mit einem Perbromid zu tun haben.Bei der Behandlung mit Alkohol liefert es das

Monobrom-β-naphtochinophtalon.

Es sind dies hellgelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 188°, die in Alkohol löslich sind.

Nach Carins gaben

0,2134 gr Substanz . . . . 0,0990 gr Ag. Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{12}NO_2Br$.	
Br = 19,89 pc.	19,75 pc.

Beim Kochen mit Ammoniak, Kalilauge oder Alkoholaten verhält es sich analog den Monobromderivaten der beiden vorhergehenden Homologen.

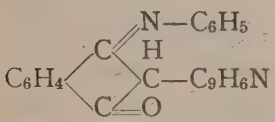
Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass die 3 Homologen des s-Chinophtalons, das s-o-p-Dimethylchinophtalon, das s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon und das s-β-Naphtochinophtalon ähnlich dem s-Chinophtalon imstande sind, sowohl Mono- als auch Tetrabromprodukte zu bilden.

A. Eibner und H. Merkel hatten, wie schon erwähnt, durch Behandeln des Monobromchinophtalon mit Brom in Chloroformlösung auch ein Hexabromid des s-Chinophtalon erhalten. In dieser Richtung bei den Homologen angestellte Versuche führten zu keinem Resultat.

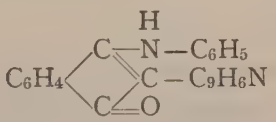
II.

Anilderivate des symmetrischen Chinophtalons und seiner Homologen.

Bevor ich daran ging, die Körper, welche bei der Einwirkung von Anilin auf homologe s-Chinophtalone entstehen, näher zu untersuchen, wollte ich zunächst Beweise dafür erbringen, dass dem s-Anilchinophtalon die Formel



und nicht



zukommt. Ich ging dabei von dem Gedanken aus, kommt dem s-Anilchinophtalon wirklich letztere Formel zu, so muss es leicht sein, das Wasserstoffatom der Anilgruppe vermittelst der Schotten-Baumann'schen Reaktion durch andere Gruppen zu ersetzen.

Symmetrisches Anilchinophtalon.

Ich stellte mir zunächst das Anilderivat des s-Chinophtalons nach der von K. Hofmann abgeänderten Methode[23]) von A. Eibner und O. Lange dar: 10 gr möglichst fein zerriebenes s-Chinophtalon werden in einer Mischung von 180 gr Benzol und 25 gr Anilin unter Erwärmen am Rückfluss kühler gelöst und hierauf vorsichtig (eventuell unter Kühlen) 10 gr wasserfreies Aluminiumchlorid in kleinen Por-

[23]) Inaug.-Diss. K. Hofmann, München, 1903.

tionen zugegeben. Unter starkem Aufschäumen der Flüssigkeit tritt momentane Reaktion ein, wobei die hellgelbe Farbe der Lösung in eine dunkelziegelrote übergeht. Zur Vollendung der Reaktion wird noch 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die Bildung des Anilderivates geht hiebei unter Wasserabspaltung vor sich.

Nach Ablauf obiger Zeit gibt man den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale, die man dann an einem warmen Orte aufstellt, um das zur Lösung angewandte Benzol verdunsten zu lassen. Der staubtrockene Rückstand wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerieben und hierauf $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, um das als Kondensationsmittel angewandte Aluminiumchlorid und einen Teil des überschüssigen Anilins wegzuschaffen. Nach dem Abnutschen wird das resultierende ziegelrote Anilchinophtalon noch so lange mit warmen Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure ausgewaschen, bis im Filtrate weder Aluminium noch Anilin nachgewiesen werden können. Das auf diese Weise erhaltene Rohprodukt wird zu seiner Reinigung in möglichst wenig Chloroform am Rückflusskühler gelöst und mit Alkohol gefällt. Nach dem Auswaschen mit Alkohol erhält man das reine Anilchinophtalon in Form von ziegelroten, verfilzten Nadeln vom Sehmelzpunkt 230°.

a) Verhalten des s-Anilchinophtalons gegen Essigsäureanhydrid.

0,5 gr s-Anilchinophtalon wurden nach Schotten-Baumann in einigen Kubikzentimetern Essigsäureanhydrid gelöst und bei Gegenwart von Kalilauge[24]) längere Zeit über einer Flamme gelinde erwärmt. Die erhaltene rote Lösung wurde in Wasser gegossen, wobei sich sofort ein flockiger roter Körper abschied. Derselbe wurde abfiltriert bis zur

[24]) Siehe Gattermann. 5. Aufl. p. 274.

neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab 230°, mithin lag unverändertes s-Anilchinophtalon vor.

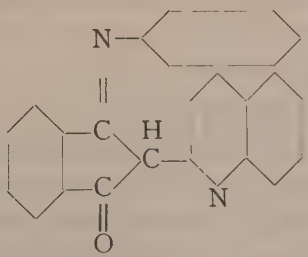
An Stelle von Kalilauge angewandtes Zinkchlorid führte zu demselben Resultat.

Auch durch Schütteln des s-Anilchinophtalons mit Eiswasser und Acetylchlorid nach Hinsberg[25]) trat keine Acetylierung ein, sondern es wurde unverändertes s-Anilchinophtalon erhalten.

b) Verhalten des s-Anilchinophtalons gegen Benzoylchlorid.

Löst man s-Anilchinophtalon in Benzoylchlorid, gibt Kalilauge hinzu und erwärmt gelinde, so erhält man ebenfalls keine Benzoylverbindung, sondern gewinnt unverändertes Anilderivat vom Schmelzpunkt 230° zurück.

Aus vorstehenden Versuchen dürfte mithin wohl zur Genüge zu erkennen sein, dass der Anilrest des s-Anilchinophtalons ein tertiäres Stickstoffatom hat, das heisst, dass kein Wasserstoffatom an dasselbe gebunden ist. Mithin kann dem s-Anilchinophtalon nur nachstehende Konstitutionsformel zukommen.



Es ist also ein wahres Anil.

Meine weitere Aufgabe bestand nun in der Herstellung von Anilderivaten der Homologen des s-Chinophtalons und zwar zunächst des s-o-p-Dymethylchinophtalons.

---

[25]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. B. 23. 2962.

s-o-p-Dimethylchinophtalon und Anilin.

Da sich bei der Herstellung des s-Anilchinophtalons das Benzol wegen seiner Feuergefährlichkeit als sehr hinderlich erwiesen hatte, beschloss ich von seiner Anwendung ganz abzusehen und machte zunächst folgenden Versuch zur Herstellung eines Anilderivates.

10 gr s-o-p-Dimethylchinophtalon wurden in 100 gr Anilin gelöst und in die Lösung allmählich 10 gr wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. War die Lösung noch warm, so trat sofort unter ziemlicher Wärmeentwicklung eine starke Rotfärbung ein. Das Gemisch wurde dann noch 1 Stunde lang mit eingetauchtem Thermometer auf der Asbestplatte oder im Sandbade erhitzt, wobei zu vermeiden ist, dass die Temperatur von 140° überschritten wird. Während dieser Temperatur nimmt das Reaktionsgemisch eine dunkelrote, fast blaurote Farbe an. Das erhaltene Produkt wurde in mit Salzsäure versetztes Wasser gegeben, um das unverbrauchte Anilin zu lösen. Es schieden sich grosse Mengen braunroter Flocken ab, die sich rasch zu Boden setzten. Nach dem Absaugen wurde bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen. Das zuerst erhaltene gelbe Filtrat schied beim Versetzen mit essigsaurem Natrium noch beträchtliche Mengen roter Flocken ab, die mit den zuerst erhaltenen vereinigt wurden.

Das Rohprodukt wurde dann solange mit Alkohol ausgewaschen, bis derselbe fast farblos ablief; dabei nahm das Reaktionsprodukt allmählich eine tiefdunkelrote Farbe an, während der zuerst durchlaufende Alkohol tiefdunkelbraun gefärbt war.

Da ich die Darstellung dieses Anilproduktes zu wiederholten Malen ausführte, gelangte ich mit der Zeit zu folgender Methode, die in verhältnismässig kurzer Zeit ein fast reines Produkt in guten Ausbeuten lieferte.

10 gr s-o-p-Dimethylchinophtalon werden in 100 gr Anilin suspendiert, das Ganze im Wasserbade auf etwa

50—60° erwärmt und dann allmählich unter Umschütteln und zeitweisen Kühlen 10 gr wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Darnach trocknet man den Kolben ab und erhitzt das Ganze in einem auf 130—140° erwärmten Paraffin- oder Oelbade noch 1 Stunde. Das Reaktionsgemisch wird dann in Wasser gegossen, dem zur Lösung des noch unveränderten Anilins eine grössere Menge 50 prozentiger Essigsäure zugesetzt ist. Der entstehende Niederschlag setzt sich rasch zu Boden und lässt sich leicht abnutschen. Nachdem der Niederschlag bis zur neutralen Reaktion mit Wasser ausgewaschen ist, bringt man ihn noch feucht in eine Reibschale und rührt mit Alkohol an. Der Alkohol nimmt eine tiefbraunrote Farbe an, herrührend von den bei der Anildarstellung entstehenden Nebenprodukten. Man lässt einige Zeit stehen bis sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat und giesst dann durch ein Filter ab. Wiederholt man diese Manipulation einige Male, so wird der überstehende Alkohol bald eine hellgelbe Farbe zeigen. Man bringt dann das Ganze auf ein Filter und wäscht mit wenig Alkohol nach. Der Niederschlag zeigt nach dem Trocknen eine schön dunkelrote Farbe.

Es ist noch anzufügen, dass sehr darauf zu achten ist, dass die Temperatur von 140° nicht überschritten wird, da sich sonst die alkohollöslichen Nebenprodukte in grösserer Menge bilden als das Anilprodukt und bei 150° oft schon überhaupt kein Anilprodukt mehr erhalten wurde. Bei richtig geleitetem Gange muss das Reaktionsgemisch bis zum Schluss seine schöne tiefrote Farbe beibehalten; wird dieselbe braunrot und die Masse breiig, so darf man mit Sicherheit annehmen, dass die Reaktion nicht gelungen ist. Die Anfangstemperatur von 50—60° empfiehlt sich deshalb, weil bei derselben die wasserentziehende Wirkung des Aluminiumchlorids am besten vor sich geht, wie aus der sofort auftretenden dunkelroten Färbung zu erkennen ist. Kühlung während des

Eintragens des Aluminiumchlorids ist notwendig, da sonst später durch die auftretende Reaktionswärme die Temperatur von 140° weit überschritten wird. Dasselbe ist der Fall, wenn man zu dem bei Zimmertemperatur in Anilin suspendierten s-o-p-Dimethylchinophtalon das Aluminiumchlorid gibt und dann im Oelbad das Erhitzen anfängt. Es schnellt dann die Temperatur plötzlich stark in die Höhe und das gebildete Anilderivat geht sofort wieder zu Grunde. Ferner empfiehlt es sich, nicht längere Zeit unter 130° zu bleiben, da sonst zum Schlusse leicht noch unverändertes s-o-p-Dimethylchinophtalon vorhanden ist, dessen Trennung vom Anilprodukt nur schwierig zu bewerkstelligen ist.

Um das nach obiger Vorschrift erhaltene Anilprodukt in analysenreinem Zustande zu erhalten, löst man in wenig Chloroform am Rückflusskühler und versetzt die erkaltete Lösung mit Alkohol. Es scheiden sich schöne Nädelchen von dunkelroter Farbe ab, die den Schmelzpunkt 182° zeigen.

Die Analysen dieses Anilproduktes lieferten folgende Resultate:

I) 0,1782 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5560 gr Kohlensäure und 0,0992 gr Wasser.

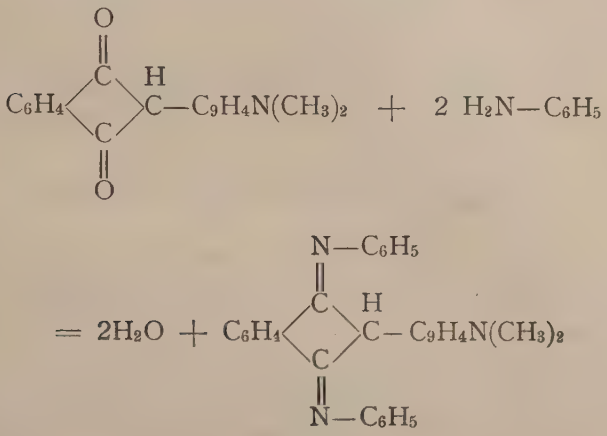
II) 0,1632 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 14,2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° Celsius und 720 mm Barometerstand.

III) 0,1505 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 13,5 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 715 mm Barometerstand.

	Berechnet für:	Gefunden:		
	$C_{32}H_{25}N_3$	I	II	III
C=	85,15 pc.	85,03 pc.	—	—
H=	5,54 „	5,75 „	—	—
N=	9,31 „	—	9,33 pc.	9,53 pc.

Wie aus obigen Analysenresultaten ersichtlich, ist der erhaltene Körper kein Monanil, sondern ein Dianil. Es

sind also beim s-o-p-Dimethylchinophtalon nicht wie beim s-Chinophtalon nur ein Ketonsauerstoff durch die Anilgruppe ersetzt, sondern beide, so dass die Bildung dieses Körpers sich nach folgender Gleichung vollzieht.



Die Existenz dieses Dianiles ist ein schlagender Beweis für die symmetrische Konstitution des o-p-Dimethylchinophtalons.

Was die sonstigen Eigenschaften des Dianil-o-p-dimethylchinophtalons anbelangt, so ist es in Chloroform schon in der Kälte sehr leicht löslich, ebenso in Benzol, Eisessig und Aether, dagegen ist es schwer löslich in Alkohol und Petroläther, selbst beim Erwärmen, im Gegensatz zum Anilchinophtalon, das sich in der Wärme leicht in Alkohol löst. In Natriumalkoholat ist es unlöslich, während sich das Anil- chinophtalon schon beim blossen Schütteln mit Natriumalkoholat leicht löst. Auch in seinem Verhalten gegen Salzsäure weicht es von dem Anilchinophtalon ab. Kocht man es mit Salzsäure 1:1 auf dem Wasserbade, so wird es nicht verändert; beim Neutralisieren mit Ammoniak oder essigsaurem Natrium scheidet sich unverändertes Anilprodukt vom Schmelzpunkt 182° ab. Ebenso bleibt beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure die Lösung völlig klar und beim

Neutralisieren erhält man das unveränderte Dianil, während s-Anilchinophtalon beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure sich zersetzt und s-Chinophtalon ausscheidet.

Das Dianil ist gleichfalls beständig bei längerem Kochen mit 20 prozentiger Natronlauge. Auch durch Zinn und Salzsäure wird es nicht verändert.

Es haben also diese Anilgruppen ganz andere Eigenschaften als jene der einfachen Schiff'schen Basen.

s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon und Anilin.

10 gr dieses dreifach methylierten Chinophtalons wurden in 100 gr Anilin suspendiert und in der bereits oben angegebenen Weise 10 gr wasserfreies Aluminiumchlorid eingetragen. Nach einstündigem Erhitzen wurde das Ganze in verdünnte Essigsäure gegeben, abgesaugt, gewaschen und in der bekannten Weise mit Alkohol behandelt. Nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform erhält man rote Nadeln vom Schmelzpunkt 240°, die sich durch lebhaftes Feuer auszeichnen und etwas dunkler sind als die des Dianil-o-p-dimethylchinophtalons.

Die Analyse dieses Körpers ergab nachstehende Resultate:

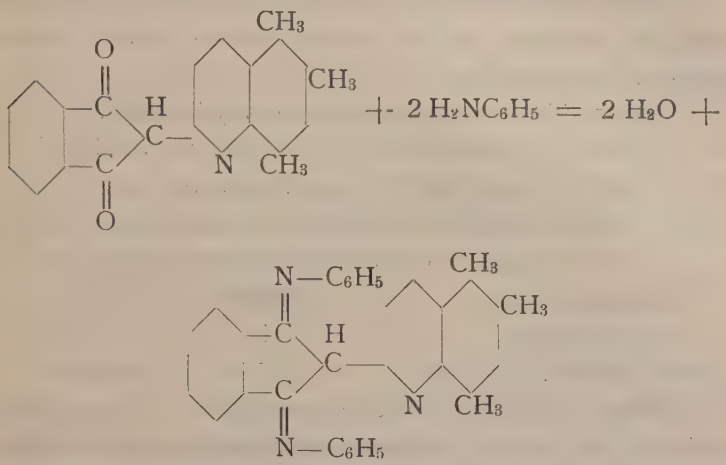
I) 0,1600 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0,4992 gr Kohlensäure und 0,0834 gr Wasser,

II) 0,1168 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 10,0 ccm feuchten Stickstoff bei 19° Celsius und 722 mm Barometerstand,

III) 0,1190 gr Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 10,6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° Celsius und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:		
	$C_{33}H_{27}N_3$	I	II	III
C=	85,16 pc.	85,07 pc.	—	—
H=	5,80 „	5,82 „	—	—
N=	9,04 „	— „	9,37 pc.	9,50 pc.

Daraus geht hervor, dass dem o-p-ana-Trimethylchinophtalon gleichfalls symmetrische Konstitution zukommt, da es imstande ist, mit seinen beiden Ketogruppen mit Anilin zu reagieren. Die Bildung dieses Dianils vollzieht sich nach folgender Gleichung:



In seinen Eigenschaften gleicht das Dianil-o-p-ana-trimethylchinophtalon im wesentlichen dem Derivat des s-o-p-Dimethylchinophtalons. In Chloroform, Benzol und Eisessig ist es schon in der Kälte leicht löslich. In Aether dagegen löst es sich schwer und in Alkohol und in Petroläther fast gar nicht. In Natriumalkoholat ist es gleichfalls unlöslich. In seinem Verhalten gegen Salzsäure, verdünnte sowohl wie konzentrierte, gegen 20 prozentige Natronlauge und gegen Zinn und Salzsäure gleicht es genau dem Dianil-o-p-dimethylchinophtalon.

Symmetrisches β-Naphtochinophtalon und Anilin.

10 gr obigen Chinophtalons in 100 gr Anilin suspendiert, mit 10 gr Aluminiumchlorid in der bekannten Weise versetzt wurden, wie schon oben ausführlicher berichtet, weiter behandelt. Nach dem Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol erhält man ein schön rotbraunes Krystallpulver, das aus Nädelchen vom Schmelzpunkt 270° besteht.

Dasselbe ist in Chloroform verhältnismässig schwer löslich, etwas leichter in Benzol, am leichtesten löst es sich in Eisessig: in Aether ist es schwer löslich, in Alkohol und Petroläther fast unlöslich, in Natriumalkoholat ist es unlöslich.

Gegen Salzsäure, 20 prozentige Natronlauge und gegen Zinn und Salzsäure verhält es sich wie die beiden vorhergehenden Verbindungen.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:

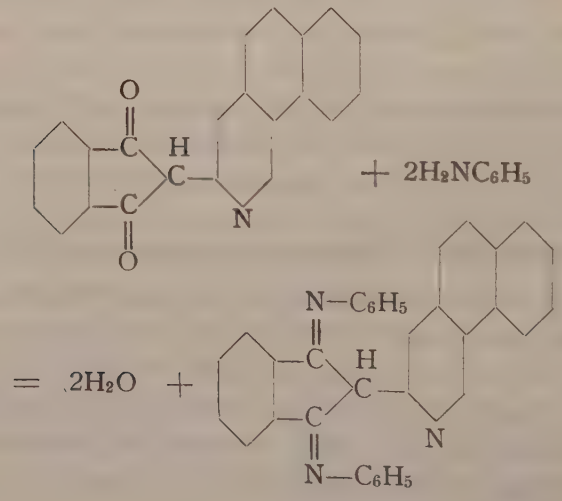
I) 0,1716 gr Substanz, 15,0 ccm feuchten Stickstoff bei 26,0° Celsius und 719 mm Barometerstand,

II) 0,1082 gr Substanz, 9,0 ccm feuchten Stickstoff bei 23,5° Celsius und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für	Gefunden:	
$C_{34}H_{23}N_3$	I	II
N= 8,88 pc.	9,17 pc.	8,86 pc.

Mithin bildet das β-Naphtochinophtalon bei der Kondensation mit Anilin gleichfalls ein Dianil, sodass dadurch ein weiterer Beweis für seine symmetrische Konstitution erbracht ist.

Die Entstehung des Dianil-β-naphtochinophtalons lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Ich stellte nun Versuche an, um auf diesem Wege, d. h. unter Weglassung des Benzols als Lösungsmittel, zu dem Dianil des s-Chinophtalons zu gelangen. Obwohl ich die Versuchsbedingungen nach jeder Hinsicht variierte, gelang es mir nur unvollständig. Ich erhielt entweder nur braune Zersetzungsprodukte oder unverändertes s-Chinophtalon mit beigemengtem Monanil, so dass beim Ausziehen des erhaltenen Reaktionsgemisches mit Natriumalkoholat (zur Lösung des Monanils) und nachherigem Behandeln mit Wasser nur unverändertes s-Chinophtalon zurückblieb; während aus alkoholisch-alkalischer Lösung beim Neutralisieren Anilchinophtalon ausfiel.

Nur einmal erhielt ich geringe Mengen eines dunkelroten Produktes, das aus Chloroform mit Alkohol gefällt den Schmelzpunkt 205° zeigte, in Natriumalkoholat unlöslich war und dessen vorgenommene Analyse einen Stickstoffgehalt ergab, der auf das Dianil stimmte.

Es gaben nämlich 0,1195 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, 11,0 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° Celsius und 724 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{30}H_{21}N_3$	
N= 9,93 pc.	10,09 pc.

Die erhaltene Menge reichte leider nicht für eine völlige Analyse aus, auch gelang es mir trotz mannigfacher Bemühung vorläufig nicht mehr, den Körper nochmals zu isolieren; doch dürfte es nach dem Obigen mehr als wahrscheinlich sein, dass ich das gesuchte Dianil des s-Chinophtalons in Händen hatte.

Die Versuche, die Monanile der homologen s-Chinophtalone herzustellen, verliefen selbst bei Anwendung der Benzolmethode ohne Resultat.

Da das bei der Herstellung der Dianile benützte wasserfreie Aluminiumchlorid in der Technik als Kondensations-

mittel wenig beliebt ist, versuchte ich die Reaktion mit Hilfe von anderen wasserentziehenden Mitteln auszuführen.

Wasserfreies Zinkchlorid gibt zwar die Kondensation, doch nur in geringem Masse.

Ich stellte nun folgenden Versuch an: s-o-p-Dimethylchinophtalon wurde in Anilin gelöst, zu dieser Lösung salzsaures Anilin hinzugegeben und das Ganze am aufwärtssteigenden Kühler 1 Stunde auf 120—130° im Oelbade erhitzt. Nach dem Eingiessen in verdünnte Essigsäure resultierten schmutzig braune Flocken, aber kein Anilderivat; auf die nähere Untersuchung des erhaltenen Produktes konnte mangels Zeit nicht eingegangen werden.

Wendet man Phosphorpentachlorid als Kondensationsmittel an, so bilden sich selbst bei stundenlangem Erhitzen nur geringe Mengen der Anilderivate.

Mehrfache Versuche mit Phosporoxychlorid ergaben ebenfalls kein zufriedenstellendes Resultat. Beim Eingiessen des Reaktionsgemisches in verdünnte Essigsäure wurden stets harzige Produkte an Stelle der sich pulverig abscheidenden Dianile erhalten.

Verhalten der Dianile gegen Brom.

Um das Verhalten der Dianile gegen Brom zu untersuchen, wurden 3 gr des Dianil-o-p-dimethylchinophtalons in 25 gr Chloroform gelöst und allmählich mit einer Lösung von 5 gr Brom in 10 gr Chloroform versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich orangegelbe Krystalle ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen, schwach gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 133° lieferten.

I) 0,2346 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,5428 gr Kohlensäure und 0,0792 gr Wasser,

II) 0,2418 gr Substanz lieferten beim Einschliessen im Rohre nach Carius 0,1184 gr Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{14}NO_2Br$.	I	II
C= 63,19 pc.	63,07 pc.	—
H= 3,69 „	3,75 „	—
Br= 21,04 „	—	20,82 pc.

Mithin ist obiger Körper das Monobromderivat des s-o-p-Dimethylchinophtalons, und es geht daraus hervor, dass das Dianil-o-p-dimethylchinophtalon beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung die Bromderivate seines Chinophtalons liefert unter Abspaltung der Anilgruppen.

Das nebenbei entstehende Bromanilin wurde durch Verdunsten des abgesaugten Chloroforms isoliert, und dann durch die mit Chlorkalklösung erzielte Violettfärbung als Anilin charakterisiert.

Dianil-o-p-ana-trimethylchinophtalon und Dianil-β-naphtochinophtalon in Chloroform gelöst und mit Brom behandelt, liefern gleichfalls die Bromderivate ihrer Chinophtalone, so dass man ganz im allgemeinen sagen kann:

„Die Dianile der homologen s-Chinophtalone spalten beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung die Anilgruppen ab unter Bildung der Bromderivate des entsprechenden Chinophtalons.“

III.

Dihydrazone der homologen s-Chinophtalone.

A. Eibner und K. Hofmann waren bei ihren Versuchen, Hydrazone des s-Chinophtalons herzustellen, schliesslich zu einem Monophenylhydrazon des s-Chinophtalons[26]) gelangt, indem sie Phenylhydrazin unter Erwärmung auf Anilchinophtalon einwirken liessen. Es erwies sich hier das Phenylhydrazin stärker als das Anilin, da es in der Lage ist, letzteres zu verdrängen.

Diese Tatsache veranlasste mich, das Verhalten der Dianile gegen Phenylhydrazin zu untersuchen, da es auf diesem Wege gelingen musste, Dihydrazone zu erhalten, deren Existenz ein weiterer Beweis für die Diketonnatur der symmetrischen Chinophtalone war.

Dianil-o-p-dimethylchinophtalon und Phenilhydrazin.

2 gr obigen Dianiles wurden mit 5 gr Phenilhydrazin auf der Asbestplatte gelinde erwärmt; nach einiger Zeit trat unter Ammoniakentwicklung eine lebhafte Reaktion ein und die ganze Masse färbte sich dunkler. Das Reaktionsgemisch wurde nun zur völligen Ueberführung in das Hydrazon noch 1 Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse wurde dann erkalten lassen und mit Salzsäure 1:5 zur Entfernung des überschüssigen Phenylhydrazins ausgezogen, auf dem Filter wurde sie solange mit säurehaltigem Wasser nachgewaschen, bis im Filtrat kein Phenylhydrazin mehr nachzuweisen war. Dann wurde zur Verdrängung der Salzsäure bis zur neutralen Reaktion mit reinem Wasser gewaschen.

[26]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3019 (1904).

Das getrocknete Produkt zeigte eine stark dunkelrote Farbe. Durch Lösen in möglichst wenig Chloroform und Fällen der Lösung erhält man schöne dunkelrote Kryställchen, die sich unter dem Mikroskop als Nädelchen erwiesen. Schmelzpunkt 153°.

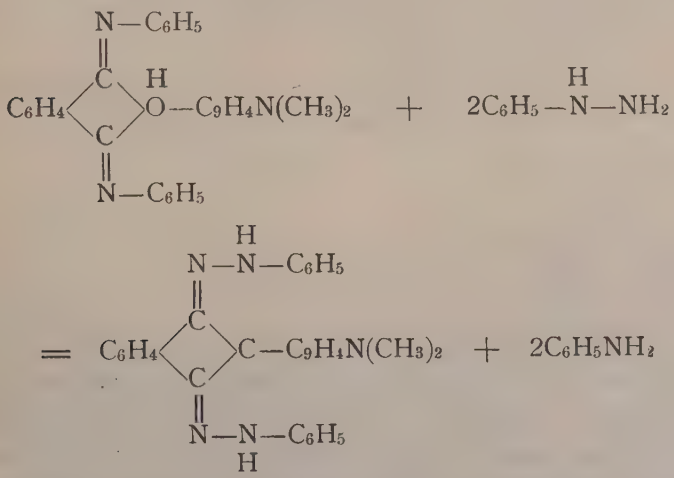
I 0,2218 gr Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,6482 gr Kohlensäure und 0,1131 gr Wasser,

II 0,2170 gr Substanz gaben mit Bleichromat 28,2 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° Celsius und 738,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{32}H_{27}N_5$	I	II
C= 79,83 pc.	79,71 pc.	—
H= 5,61 „	5,67 „	—
N= 14,55 „	—	14,65 pc.

Mithin haben wir in obigem Körper in Wirklichkeit das Dihydrazon des s-o-p-Dimethylchinophtalons vor uns.

Die Entstehung dieses Dihydrazons lässt sich durch folgende Gleichung versinnbildlichen.



Dieses Dihydrazon löst sich sehr leicht in Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Benzol, in Alkohol löst es sich leicht, schwer in Aether und sehr schwer in Petroläther.

Beim andauernden Kochen mit verdünnter und auch konzentrierter Salzsäure wird das Dihydrazon nicht zersetzt. Schliesst man es mit konzentrierter Salzsäure im Rohre ein, so tritt beim Erhitzen über 230° Spaltung ein. Man erhält s-o-p-Dimethylchinophtalon und p-Phenylendiamin[27]).

Beim Behandeln mit Brom in Chloroformlösung findet nicht eine Rückbildung von Chinophtalon statt wie bei den Dianilen, sondern man erhält ein dunkles, fast schwarzes Produkt; von einer näheren Untersuchung wurde, als nicht in den Rahmen der Arbeit gehörig, abgesehen.

Dianil-o-p-ana-trimethylchinophtalon und Phenylhydrazin.

Lässt man beide Körper in der bereits erwähnten Weise aufeinander einwirken, so erhält man schliesslich durch Versetzen der Chloroformlösung mit Petroläther einen tiefdunkelroten Körper mit einem starken Stich ins Violette. Die Krystallform sind Nädelchen. Schmelzpunkt 175°.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat gaben

I) 0,3467 gr Substanz 1,0158 gr Kohlensäure und 0,1857 gr Wasser,

II) 0,2957 gr Substanz 39,9 ccm feuchten Stickstoff bei 17,5° Celsius und 735,4 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{33}H_{29}N_5$	I	II
C=	80,00 pc.	79,91 pc.	—
H=	5,86 „	5,94 „	—
N=	14,14 „	—	14,41 pc.

Mithin bildet das s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon beim Behandeln seines Dianils mit Phenylhydrazin gleichfalls ein Dihydrazon. Dasselbe löst sich sehr leicht in Chloroform, Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol, schwer in Aether und schwer in Petroläther. Durch verdünnte und konzentrierte

[27]) J. Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 1538 (1895), Ueberführung von Phenylhydrazin in p-Phenylendamin.

Salzsäure wird es beim Kochen nicht zersetzt; ebensowenig bildet es mit Brom das Chinophtalon zurück. Beim Einschliessen mit konzentrierter Salzsäure im Rohre wird es bei Temperaturen von über 200° zersetzt, analog dem Dihydrazon des s-o-p-Dimethylchinophtalons.

Dianil-β-naphtochinophtalon und Phenylhydrazin.

Das durch Einwirkung beider obiger Körper aufeinander erhaltene Dihydrazon bildet tiefdunkelrote Nädelchen vom Schmelzpunkt 178°.

Dieselben sind in Chloroform, Benzol und Eisessig etwas schwerer löslich als die beiden vorhergehenden; in Alkohol tritt beim Erwärmen völlige Lösung ein, während dies bei Aether nur teilweise der Fall ist. In Petroläther ist das Dihydrazon selbst beim Erwärmen nur spurweise löslich.

Mit Bleichromat verbrannt gaben:

I) 0,2162 gr Substanz 0,6422 gr Kohlensäure und 0,0979 gr Wasser,

II) 0,2465 gr Substanz 33,4 ccm feuchten Stickstoff bei 19,0° Celsius und 743,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{34}H_{25}N_5$	I	II
C=	81,11 pc.	81,01 pc.	—
H=	4,97 „	5,04 „	—
N=	13,92 „	—	14,17 pc.

Gegen verdünnte und konzentrierte Salzsäure, sowie gegen Brom verhält es sich analog den beiden anderen Dihydrazonen. Beim Einschliessen mit konzentrierter Salzsäure im Rohre und Erhitzen über 200° gibt es gleichfalls das entsprechende Chinophtalon und p-Phenylendiamin.

Aus Vorstehendem ist also ersichtlich, dass die Dianile der drei homologen s-Chinophtalone, wie erwartet, beim Behandeln mit Phenylhydrazin Dihydrazone liefern; ebenso wie das s-Anilchinophtalon ein Monophenylhydrazon liefert.

IV.

Ditoluidile der Homologen des symmetrischen Chinophtalons.

Nachdem es mir, wie bereits weiter oben erwähnt, gelungen war, durch Weglassung des Benzols aus Anilin und den homologen s-Chinophtalonen bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid die Dianile zu erhalten, untersuchte ich, ob die Homologen des Anilins diese Reaktion gleichfalls geben. Ich versuchte deshalb auf dem oben angegebenen Wege aus den Chinophtalonen und ortho Toluidin Ditoluidile zu erhalten.

s-o-p-Dimethylchinophtalon und o-Toluidin.

5 gr s-o-p-Dimethylchinophtalon wurden 100 gr o-Toluidin suspendiert und dann in derselben Weise, wie bei den Dianilen angegeben, verfahren. Es sei nur noch angefügt, dass hier die peinliche Einhaltung der Versuchsbedingungen noch nötiger ist, als wie bei den Dianilen, da man sonst nur verharzte Körper erhält. Es tritt hier die destructive Wirkung des Aluminiumchlorids der synthetischen gegenüber mehr zu Tage. Bei richtiger Leitung der Reaktion erhält man einen roten Körper, der aus Chloroform umkrystallisiert, schöne, wollig verfilzte Nädelchen von hellroter Farbe und dem Schmelzpunkt 182—184° liefert. Die Farbe der Kryställchen ist etwas heller als die derjenigen des betreffenden Dianils.

I) 0,2680 gr Substanz mit Bleichromat verbrannt, gaben 0,8365 gr Kohlensäure und 0,1464 gr Wasser,

II) 0,2894 gr Substanz gaben 23,3 ccm feuchten Stickstoff bei 18,0° Celsius und 736,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{34}H_{29}N_3$	I	II
C=	85,18 pc.	85,12 pc.	—
H=	6,05 „	6,07 „	—
N=	8,77 „	—	8,99 pc.

Mithin liegt ein Ditoluidil vor.

Dasselbe ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol, dagegen nur schwer in Aether und Petroläther.

Gegen verdünnte und konzentrierte Salzsäure, und auch gegen 20 prozentige Natronlauge ist es beim Kochen beständig. Durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure tritt keine Aufspaltung ein. In Natriumalkoholat ist es unlöslich und wird auch durch Kochen mit demselben nicht verändert.

Behandelt man eine Lösung des Ditoluidils in Chloroform mit Brom und wäscht den ausgeschiedenen orangroten Körper mit Alkohol, so resultiert Monobrom-o-p-dimethylchinophtalon vom Schmelzpunkt 133°.

Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin wird die ganze Masse dunkler. Behandelt man das Reaktionsgemisch in der bereits bei den Dihydrazonen angegebenen Weise weiter, so erhält man zum Schlusse einen dunkelroten Körper vom Schmelzpunkt 153°.

Mit Bleichromat verbrannt, gaben:

0,2137 gr Substanz 27,8 ccm feuchten Stickstoff bei 18,0° Celsius und 734,0 mm Barometerstand.

	Berechnet für:	Gefunden:
	$C_{32}H_{27}N_5$	
N=	14,55 pc.	14,68 pc.

Wir haben also hier, wie zu erwarten war, das Dihydrazon des s-o-p-Dimethylchinophtalons vor uns.

s-o-p-ana-Trimethylchinophtalon und o-Toluidin.

Aus beiden erhält man einen schönen hellroten Körper, dessen Chloroformlösung beim Versetzen mit Alkohol wollig verfilzte Nädelchen vom Schmelzpunkt 208° abscheidet.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat, gaben:

I) 0,2032 gr Substanz 0,6343 gr Kohlensäure und 0,1157 gr Wasser,

II) 0,1722 gr Substanz 13,8 ccm feuchten Stickstoff bei 18° Celsius und 738,0 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{35}H_{31}N_3$	I	II
C=	85,19 pc.	85,13 pc.	—
H=	6,29 „	6,33 „	—
N=	8,52 „	—	8,96 pc.

Dieses Ditoluidil ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Petroläther und sehr schwer in Alkohol.

Gegen Salzsäure, verdünnte und konzentrierte, Zinn und Salzsäure, sowie gegen 20 proz. Natronlauge und gegen Natriumalkoholat verhält es sich wie das entsprechende Dianil. Dasselbe gilt von seinem Verhalten gegen Brom und Phenylhydrazin.

s-β-Naphtochinophtalon und o-Toluidin.

Diese beiden Körper liefern bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, in der schon mehrfach erwähnten Weise behandelt, ein fast rotbraunes Kondensationsprodukt, das in Chloroform gelöst und mit Alkohol gefällt tief dunkelrote Nädelchen vom Schmelzpunkt 172° gibt.

Dieselben sind sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Aether und sehr schwer in Petroläther.

Bei der Verbrennung mit Bleichromat, gaben:

I) 0,2125 gr Substanz 0,6716 gr Kohlensäure und 0,1042 gr Wasser,

II) 0,2310 gr Substanz 17,9 ccm feuchten Stickstoff bei 19,0° Celsius und 739,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{36}H_{27}N_3$	I	II
C= 86,23 pc.	86,20 pc.	—
H= 5,39 „	5,45 „	—
N= 8,38 „	—	8,75 pc.

In seinem Verhalten gegen Salzsäure, Natronlauge, Natriumalkoholat, Brom und Phenylhydrazin gleicht auch dieses Ditoluidil dem entsprechenden Dianil.

Mit ortho-Xylidin und den homologen s-Chinophtalonen angestellte Kondensationsversuche ergaben, dass man auch auf diese Weise rote bis dunkelrote Derivate der Chinophtalone erhält.

Von einer eingehenderen Untersuchung wurde als zu weit gehend, abgesehen.

Monotoluidil des s-Chinophtalons.

Versuche, ein Ditoluidil des s-Chinophtalons herzustellen, führten zu keinem Resultat.

Dagegen erhielt ich aus para-Tolnidin und s-Chinophtalon bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzollösung einem rotgelben Körper, der durch Fällen der Chloroformlösung mit Petroläther in schönen nadelförmigen Kryställchen vom Schmelzpunkt 169° erhalten wird.

Bei der Verbrennung mit Kupferoxyd gaben:

I) 0,2568 gr Substanz 0,7797 gr Kohlensäure und 0,1153 gr Wasser,

II) 0,1985 gr Substanz 14,2 ccm feuchten Stickstoff bei 18,5° Celsius und 740,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{25}H_{18}N_2O$	I	II
C= 82,87 pc.	82,84 pc.	—
H= 4,97 „	5,00 „	—
N= 7,73 „	—	8,02 pc.

Wir haben hier also ein Monotolnidil vor uns. Es löst sich schon in der Kälte sehr leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, in Alkohol ist es beim Erwärmen löslich, in Aether dagegen nur sehr schwer und in Petroläther nur spurweise. In Natriumalkoholat ist es löslich, doch nicht so leicht wie Anilchinophtalon.

In seinem sonstigen Verhalten gleicht es genau dem symmetrischen Anilchinoptalon.

V.

Kondensation von symmetrischen Chinophtalon mit substituierten Anilinen.

Auf Anregung von Herrn Privatdozenten Dr. A. Eibner stellte ich Versuche an über Kondensationsfähigkeit von substituierten Anilinen mit s-Chinophtalon bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid, und zwar dehnte ich meine Versuche auf p-Amidophenol, p-Nitranilin, p-Amido-Benzolsulfosäure (Sulfanilsäure) und p-Phenylendiamin aus. Da es sich hier immer um feste Körper handelte, musste die Benzolmethode in Anwendung gebracht werden.

s-Chinophtalon und p-Amidophenol.

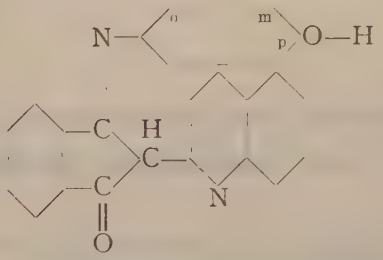
5 gr s-Chinophtalon und 45 gr p-Amidophenol wurden in 150 gr Benzol gelöst, allmählich 5 gr Aluminiumchlorid eingetragen und das Ganze 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die weitere Verarbeitung geschah in der bereits beim Anilchinophtalon beschriebenen Weise.

Nach dem Absaugen und Trocknen resultiere ein zeisiggrünes Produkt, das aus Alkohol umkrystallisiert in Nädelchen vom Schmelzpunkt 198° erhalten wurde.

0,3284 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 23,1 ccm feuchten Stickstoff bei 18° Celsius und 742 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{16}N_2O_2$	
N= 7,69 pc.	7,91 pc.

Mithin ist hier, wie zu erwarten war, mit 1 Molekül s-Chinophtalon nur 1 Molekül p-Amidophenol in Reaktion getreten und kommt dem entstandenen Körper nachstehende Formel zu:



Dieses Derivat ist beim Erwärmen in Alkohol leicht löslich, in Chloroform, Eisessig und Benzol löst es sich schon in der Kälte leicht, schwer löslich ist es in Aether und sehr schwer löslich in Petroläther.

Mit 20 prozentiger Natronlauge gekocht, wird es nicht zersetzt im Gegensatz zu Anilchinophtalon; mit Natriumalkoholat bildet es einen rotbraunen Körper, der im Ueberschuss unlöslich ist. Beim längeren Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird s-Chinophtalon zurückgebildet; das Gleiche ist der Fall beim gelinden Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure.

s-Chinophtalon und p-Nitranilin.

s-Chinophtalon und p-Nitranilin in der oben angegebenen Weise behandelt, liefert einen hellgrünen Körper, der aus Chloroform umkrystallisiert, ein aus Nädelchen bestehendes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 188° liefert.

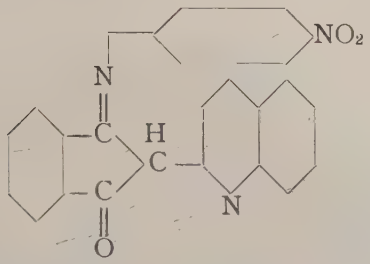
0,2368 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 23,2 ccm feuchten Stickstoff bei 20° Celsius und 739 mm Barometerstand.

Berechnet für: Gefunden:

$C_{24}H_{15}N_3O_3$

N= 10,69 pc. 10,87 pc.

Mithin kommt diesen Körper nachstehende Formel zu:



Es ist leicht löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in Alkohol und sowohl in siedendem Aether als Petroläther nur spurweise löslich.

Mit kochender 20 prozentiger Natronlauge tritt keine Zersetzung ein, dagegen löst sich der Körper etwas darin. In Natriumalkoholat ist er mit brauner Farbe völlig löslich und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert aus.

Gegen konzentrierte Salzsäure und Schwefelsäure verhält er sich analog dem vorhergehenden Derivat.

s-Chinophtalon und p-Amidobenzolsulfosäure.

s-Chinophtalon und Sulfanilsäure in Benzollösung mit wasserfreiem Aluminiumchlorid behandelt, liefern als Kondensationsprodukt einen dunkelgelben Körper, der sich durch einen merkwürdigen petersilieartigen Geruch auszeichnet. Aus Alkohol erhält man Nädelchen vom Schmelzpunkt 203°.

Nach Carins gaben

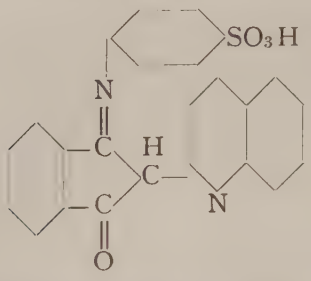
0,3724 gr Substanz . . . 0,2105 gr $BaSO_4$

Berechnet für: Gefunden:

$C_{24}H_{16}N_2OSO_3$

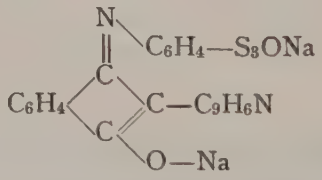
SO_3= 19,60 pc. 19,40 pc.

Mithin hat der Körper folgende Formel:



Das Kondensationsprodukt ist schon in der Kälte sehr leicht löslich in Chloroform, leicht löslich in Benzol und Eisessig, in Alkohol ist es gleichfalls löslich, dagegen ist es in Aether sehr schwer löslich und in Petroläther selbst in der Siedehitze nur spurweise.

Durch Kochen mit 20 prozentiger Natronlauge tritt keine Zersetzung ein, man erhält einen dunkelziegelroten Körper, anscheinend das Mononatriumsalz der Sulfosäure; mit Natriumalkoholat erhält man einen schönen roten Körper, wahrscheinlich das Dinatriumsalz



das im Ueberschuss nur sehr schwer löslich ist.

Mit konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure wird unter den gleichen Bedingungen wie bei den beiden vorhergehenden Derivaten s-Chinophtalon zurückgebildet.

s-Chinophtalon und p-Phenylendiamin.

Beide Körper liefern, nach der schon wiederholt erwähnten Methode kondensiert, ein laubgrünes Pulver, das aus Alkohol umkrystallisiert, gelbgrüne Nädelchen vom Schmelzpunkt 202° gibt.

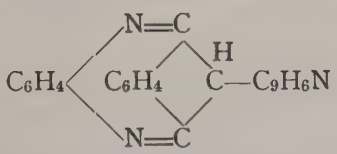
0,2863 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 30,3 ccm feuchten Stickstoff bei 19,5° Celsius und 741,5 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{24}H_{17}N_3O$	
N= 11,57 pc.	11,79 pc.

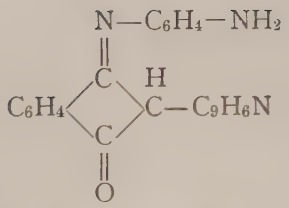
Das p-Phenylendiaminderivat des s-Chinophtalons ist in siedendem Petroläther etwas löslich, in Alkohol löst es sich beim Erwärmen, während es in Aether schon in der Kälte löslich ist; in Benzol, Chloroform und Eisessig löst es sich sehr leicht.

Mit Natriumalkoholat gibt es einen dunkelziegelroten Körper; von 20 prozentiger Natronlauge wird es nicht zersetzt, dagegen zersetzt es sich bei längerem Kochen mit konzentrierter Salzsäure unter Bildung von s-Chinophtalon. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit schön dunkelroter Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung heller und schliesslich missfarbig. In viel Wasser gegossen, erhält man eine gelbe Lösung, die auch auf Zusatz von Natriumhydroxyd und bei längerem Stehen nichts abscheidet.

Da das p-Phenylendiamin 2 Amidogruppen besitzt, so war die Möglichkeit vorhanden, dass dieselben mit den beiden Ketogruppen des s-Chinophtalons in Reaktion getreten sind und dem Derivat mithin diese Formel zukommen müsste:



Mittelst der Schotten-Baumannschen Reaktion liess sich jedoch eine reaktionsfähige Amidogruppe nachweisen, denn mit Essigsäureanhydrid wurde ein gelbbrauner Körper vom Schmelzpunkt 207° erhalten. Auch mit Benzoylchlorid tritt ebenfalls Reaktion ein, sodass dem Derivat nachstehende Formel und nicht die obige zukommt.



Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass „Aniline, die die Nitro-, Hydroxy-, Sulfo- oder Amidogruppe in Parastellung zur Amidogruppe enthalten, die Fähigkeit, mit s-Chinophtalon rote Körper zu bilden, nicht besitzen und nur gelbgrüne, bezw. grüngelbe und schmutziggrüne Derivate liefern."

Ich unterzog nun auch einige der in Ortho- und Metastellung substituierten Aniline in dieser Richtung einer qualitativen Untersuchung.

s-Chinophtalon mit o-Nitranilin kondensiert, liefert einen grünen Körper vom Schmelzpunkt 196°.

m-Nitranilin und s-Chinophtalon geben einen dunkelgrünen Körper vom Schmelzpunkt 184°.

s-Chinophtalon mit m-Phenylendiamin kondensiert, liefert gleichfalls einen grünen Körper. Schmelzpunkt 204°.

Nach diesen Versuchen darf wohl angenommen werden, dass das bereits von den para-substituierten Anilinen Gesagte auch von den meta- und ortho-substituierten gilt.

VI.

Asymmetrisches Chinophtalon und Anilin.

Symmetrisches Chinophtalon und Anilin ohne Kondensationsmittel gekocht, reagieren gar nicht miteinander, während sie bei Zusatz von wasserfreiem Chlorzink oder Aluminiumchlorid orangerote Blättchen von Anilchinophtalon[28]) geben.

Asymmetrisches Chinophtalon wird dagegen schon durch kurzes Erhitzen mit Anilin zerlegt unter Bildung von Phtalanil und Chinaldin.

α-Chinophtalin und Anilin geben s-Anilchinophtalon. β-Chinophtalin und Anilin können stundenlang miteinander gekocht werden, ohne dass Einwirkung stattfindet; bei Zusatz von Chlorzink jedoch tritt Reaktion ein und man erhält als Hauptprodukt Phtalanil[29]). Auf diesem Wege konnte also ein asymetrisches Anilchinophtalon nicht erhalten werden, dagegen konnte seine Darstellung durch Einwirkung von Chinaldin auf Phtalanil gelingen.

Chinaldin und Phtalanil.

A. Eibner und O. Lange versuchten diese Reaktion auszuführen, konnten aber kein fassbares Kondensationsprodukt erhalten.

---

[28]) A. Eibner u. O. Lange, Ann. d. Chemie 315, 347 (1901).
[29]) „ „ „ „ „ 315, 353 (1901).

Ich nahm diese Versuche wieder auf und verfuhr folgendermassen:

5 gr reinstes Chinaldin und frisch geschmolzenes Chlorzink in der gleichen Menge wurden bei 120—130° zusammengeschmolzen und dann 8,5 gr Phtalanil vom Schmelzpunkt 209° eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde auf 175—180° erhitzt, dann das nicht völlig erkaltete Produkt nach dem Zerkleinern in konzentrierte Schwefelsäure von 100° eingetragen. Die erhaltene gelbgrüne Lösung wurde in viel Wasser gegossen, wobei sich reichlich blassgelbe Flocken abschieden, die abgesaugt und bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen wurden.

Nach dem Trocknen erhielt ich ein hellgelbes Pulver mit einem Stich ins Grüne.

Dasselbe wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst und von den Verunreinigungen abfiltriert.

Die grünlichgelb fluoreszierende Lösung wurde an einem mässig warmen Orte zum Verdunsten aufgestellt. Es resultierten kleine hellgelbe, dichroïtische Kryställchen mit grünem Flächenschimmer; Schmelzpunkt 206°. Die mikroskopische Untersuchung liess Prismen erkennen.

Die Untersuchung ergab das Vorhandensein sowohl des Chinaldin- als des Phtalsäurerestes.

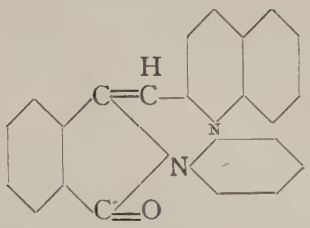
I) 0,2578 gr Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, gaben 0,7720 gr Kohlensäure und 0,1137 gr Wasser.

II) 0,3421 gr Substanz gaben 26,5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° Celsius und 742,5 mm Barometerstand.

	Berechnet für:	Gefunden:	
	$C_{24}H_{16}N_2O$	I	II
C=	81,69 pc.	81,67 pc.	—
H=	4,88 „	4,90 „	—
N=	8,56 „	—	8,70 pc.

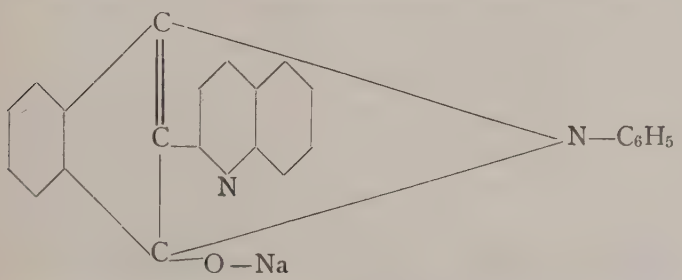
Nach diesen Resultaten stimmt die Zusammensetzung des gelbgrünen Körpers mit der des Anilderivates des

as-Chinophtalon von der Formel:



überein.

Dieses Anil ist sehr leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig; schwer löslich ist es in siedendem Alkohol und sehr schwer löslich in Aether und Petroläther. Alle Lösungen mit Ausnahme der in Eisessig und Alkohol, zeigen gelblich grüne Fluorescenz. Mit Natriumalkoholat bildet es ein orangefarbenes Natriumsalz, das beim Behandeln mit Wasser wieder zersetzt wird. Es entsteht schon beim blossen Schütteln mit Natriumalkoholat in der Kälte. Seine Konstitution wäre nach Analogie derjenigen des s-Chinophtalonnatriums und des s-Anilchinophtalonnatriums folgende:



Die Ausbeuten bei der Darstellung des as-Anilchinophtalons sind keine befriedigenden; bei der wiederholt ausgeführten Darstellung wurden Mengen erhalten, die 10 bis 20 Prozent der angewandten Ausgangsmaterialien entsprachen.

Bromierung des as-Anilchinophtalons.

1 gr as-Anilchinophtalon wurde in 25 gr Chloroform gelöst und dann allmählich mit einer Lösung von 5 gr Brom in 25 gr Chloroform versetzt. Zunächst entstehen grosse

Mengen eines orangefarbenen Niederschlages. Setzt man ohne Rücksicht darauf weiter Bromlösung zu, so verschwindet der Niederschlag und man erhält schliesslich eine klare, rote Lösung. Bewahrt man diese Lösung verschlossen auf, sodass dem Chloroform keine Gelegenheit zum Verdunsten gegeben ist, so scheidet sich selbst bei tagelangem Stehen nichts ab. Lässt man dagegen das Chloroform allmählich verdunsten, so hinterbleibt zunächst ein goldgelbes Oel, das beim Reiben mit dem Glasstabe sofort eine Menge goldgelber Krystalle gab, während sich nebenbei noch geringe Mengen eines fast farblosen Oeles zeigten. Krystalle und Oel wurden durch Zentrifugieren getrennt, und die Krystalle zur Entfernung der letzten Mengen Oel und Brom mit etwas kaltem Alkohol gewaschen. Schmelzpunkt 113°.

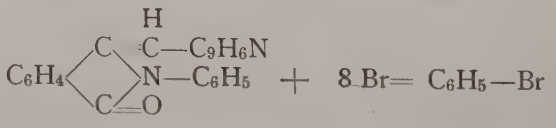
Um zu sehen, ob der erhaltene Körper etwa ein Perbromid ist, wurde sein Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Ammoniak untersucht.

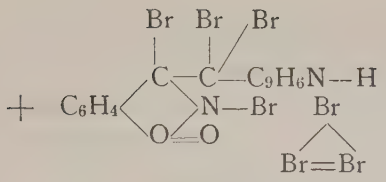
Beim Behandeln mit Ammoniak erhält man schon in der Kälte unter Aufblühen und Stickstoffentwicklung weisse Flocken. Dieselben erhält man auch beim Erwärmen des Körpers mit Wasser und Alkohol. In letzterem Falle tritt auch noch der charakterische Geruch nach Aldehyd auf.

0,2783 gr Substanz gaben nach Carin 0,4414 gr Silberbromid.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{11}Br_7N_2O$	
Br= 67,32 pc.	67,52 pc.

Mithin müsste bei dieser Bromierung die Phenylgruppe des Anilrestes abgespalten worden sein unter Bildung von Brombenzol und sich die Reaktion nach folgender Gleichung vollziehen:





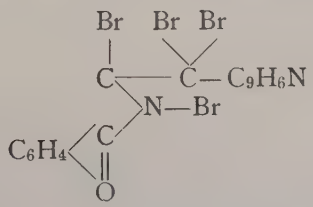
Das von den Krystallen getrennte Oel wurde mit sehr verdünntem Natriumhydroxyd gewaschen, so dass es nach Wegnahme der letzten Mengen Brom völlig farblos war. Es zeigte den charakteristischen Geruch des Brombenzols. Mit Kupferoxyd in der Flamme gab es die bekannte Grünfärbung, was auf Halogen, in diesem Falle Brom, hindeutet. Zum Nachweis, dass ein Benzolderivat vorlag, wurde das Oel nitriert, dann reduziert und mittelst Schwefelsäure und Kaliumbichromat die für Anilin charakteristische Blaufärbung erzielt.

Wäscht man die bei Behandlung des Heptabromids mit Wasser oder Alkohol erhaltenen weissen Flocken mit Wasser bis zur neutralen Reaktion auf, so zeigen dieselben nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 78°.

0,2781 gr Substanz gaben nach Carins 0,3528 gr Bromsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{18}H_{10}N_2OBr_4$	
Br= 54,18 pc.	53,99 pc.

Mithin haben wir hier das Tetrabrom-β-chinophtalin



vor uns, wie es A. Eibner und K. Hofmann[30]) bereits bei Bromierung des β-Chinophtalins erhalten hatten.

[30]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 37, 3022 (1904).

Die Aufspaltung desselben mit Natriumhydroxyd gelang leicht und es wurde mit Diazoniumchlorid das von A. Eibner gefundene Chinolylformazyl vom Schmelzpunkt 185° erhalten.

Durch diesen Abbau des as-Anilchinophtalons ist der Beweis erbracht, dass dasselbe ein Derivat des as-Chinophtalons, bezw. des as-Chinophtalins ist; hiemit ist gleichfalls die symmetrische Struktur des Phtalanils und Phtalimids bewiesen.

Versuche, das as-Anilchinophtalon mit Soda, wässrigem und alkoholischem Kaliumhydroxyd aufzuspalten, gelangen naturgemäss nicht.

Beim andauernden Kochen mit einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol gelang eine teilweise Aufspaltung. Die gelbe Lösung lieferte nach Verdrängung des Alkohols durch Wasser mit Diazoniumchlorid zunächst eine Rotfärbung und nach einigem Stehen eine rote Abscheidung des Formazylkörpers, der zu seiner Charakterisierung in konzentrierter Schwefelsäure gelöst die bekannte blaue Farbe zeigte. Eine weitere Charakterisierung konnte nicht vorgenommen werden, da zu geringe Mengen des Formazylkörpers erhalten wurden.

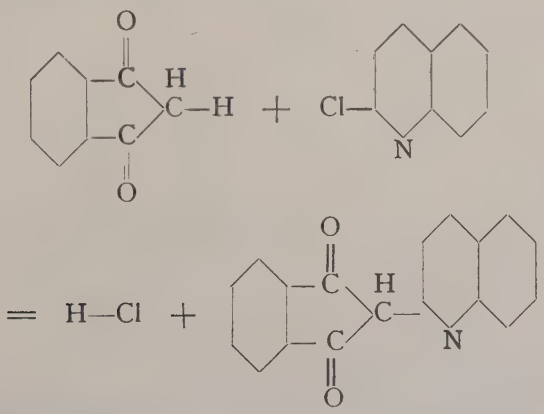
Es zeigt indess die glatte Aufspaltung, die sich beim Bromieren und nachfolgenden Behandeln mit Natriumhydroxyd vollzieht ohne Zweifel, dass das as-Anilchinophtalon ein Phtalidderivat ist, ebenso wie das as-Chinophtalin.

VII.

Anhang.

Ueber Versuche zu einer Synthese des S-Chinophtalons.

A. Eichner und O. Lange hatten seinerzeit versucht, aus Diketohydrinden und α-Chlorchinolin Chinophtalon herzustellen, was nach der Formel



als möglich erscheint.

Die Tatsache, dass der Versuch nicht gelang, wurde als Beweis für die asymmetrische Struktur angesehen. Nachdem nun mittlerweile die symmetrische Struktur des damals allein bekannten Chinophtalons nachgewiesen ist, nahm ich diese Versuche wieder auf, ohne allerdings zu einem positiven Resultat zu gelangen.

Es seien im folgenden kurz die von mir versuchten Kondensationen aufgeführt.

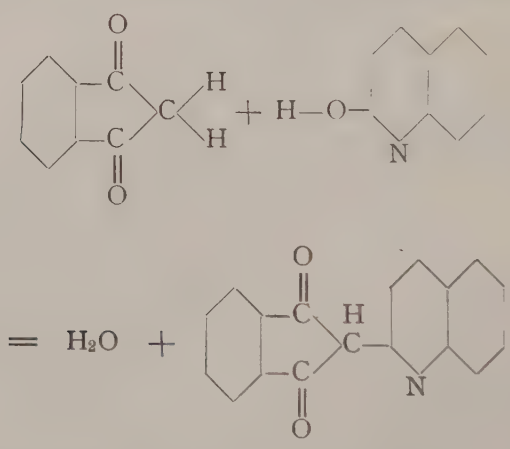
1) α-γ-Diketohydrinden und α-Chlorchinolin bei Gegenwart von a) wasserfreiem Zinkchlorid und b) wasserfreiem Aluminiumchlorid.

2) Beide Körper mit einer Lösung von Natriumalkoholat in absolutem Alkohol am Rückflusskühler erhitzt.

3) Phenyldiketohydrinden und α-Chlorchinolin behandelt wie unter 2.

4) α-γ-Dibromdiketohydrinden und α-Chlorchinolin nach 2.

Nachdem ich auf diese Weise zu keinem Resultate gelangte, nahm ich an Stelle von α-Chlorchinolin Karbostyril (α-Oxychinolin), da auch diese beiden Körper unter Bildung von Chinophtalon reagieren können nach der Formel:

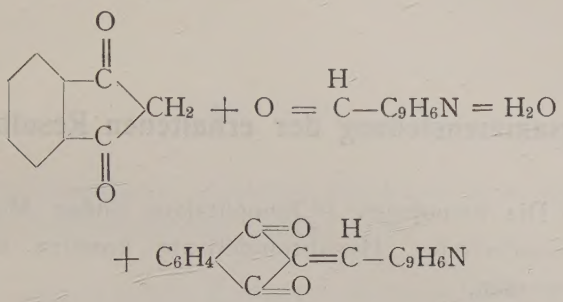


5) α-Oxychinolin und α-γ-Diketohydrinden in Benzol gelöst und bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid 1 Stunde am Rückflusskühler erhitzt.

6) Zusammenschmelzen von α-Oxychinolin und α-γ-Diketohydrinden bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

7) α-γ-Diketohydrinden und α-Oxychinolin in konzentrierter Schwefelsäure gelöst und erwärmt.

8) Auch ein Versuch aus α-Chinolylaldehyd und α-γ-Diketohydrinden bei Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid nach der Formel:



einen chinophtalonartigen Körper zu erhalten, gelang nicht, sodass die Versuche vorläufig belassen wurden.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate.

I) Die homologen s-Chinophtalone bilden Mono- und Tetrabromderivate; Hexabromderivate konnten nicht erhalten werden.

II) Die Homologen bilden mit Anilin

Dianile.

III) Die Dianile liefern mit Phenylhydrazin die

Dihydrazone der homologen s-Chinophtalone.

IV) ortho-Toluidin bildet mit den Homologen

Ditoluidile.

V) Die para-, ortho- und meta-substituierten Aniline bilden mit Chinophtalon keine roten Derivate, sondern es entstehen gelbe bis grüne Produkte.

VI) **Das asymmetrische Anilchinophtalon** erhält man durch Zusammenschmelzen von Phtalanil und Chinaldin bei Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid.

Schlussfolgerung.

Aus vorstehend erhaltenen Resultaten lässt sich nachstehende Schlussfolgerung ziehen:

„Die in der Technik dargestellten und verwendeten Farbstoffe aus Chinaldin und dessen Homologen mit Phtalsäureanhydrid sind Indandionderivate, da sie imstande sind, mit primären, aromatischen Aminen und Hydrazonen Derivate zu liefern, in denen beide Ketonsauerstoffe durch Anilreste ersetzt sind.